

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-228498

(43)Date of publication of application : 16.08.1994

(51)Int.Cl.

C09D163/00

B05D 7/14

C09D 5/00

C09D 5/02

C09D 5/08

C09D175/04

(21)Application number : 05-020312

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.1993

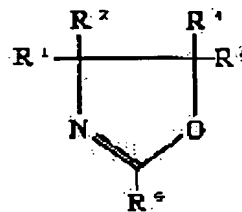
(72)Inventor : TAKIMOTO MASATERU
IZUMI MINOO

(54) WATER-BASED COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition, comprising a specific emulsion resin, a specified (co)polymer resin and a specific epoxy resin, excellent in corrosion resistance, processability and recoating properties and useful for automobiles, etc.

CONSTITUTION: The composition comprises (A) a self-emulsifiable type polyurethane emulsion resin, (B) a polymer resin of a propenyloxazoline expressed by the formula [R1 to R4 are H, halogen, alkyl or (substituted) phenyl; R5 is propenyl] such as 2-isopropenyl-2-oxazoline or a copolymer resin of the propenyloxazoline and a monomer unreactive with the oxazoline group such as methyl (meth)acrylate and (C) a self-emulsifiable type epoxy resin. The amount of the component (B) is preferably 5-20 pts.wt. [based on 100 pts.wt. total amount of the components (A) and (C)].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Searching PAJ

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228498

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	P K K	8830-4 J		
B 0 5 D 7/14				
C 0 9 D 5/00	P P F	6904-4 J		
5/02				
5/08	P P Y	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-20312	(71)出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 2 月 8 日	(72)発明者	滝本 政輝 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社寝屋川事業所内
		(72)発明者	泉 美納男 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社寝屋川事業所内
		(74)代理人	弁理士 八田 幹雄

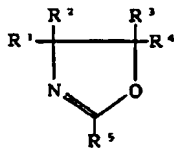
(54)【発明の名称】 水性塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 優れた耐食性、加工性およびリコート性を有する水性塗料組成物を提供する。

【構成】 (1) 自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂、(2) 一般式 I

【化 1】

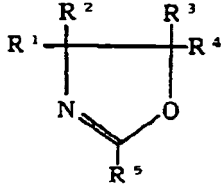


(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル、フェニルまたは置換フェニル基であり、 R^5 は、プロペニル基である)で表されるプロペニルオキサゾリンの重合体樹脂または該プロペニルオキサゾリンとオキサゾリン基と反応しない単量体との共重合体樹脂、および(3) 自己乳化型エポキシ樹脂を含有することを特徴とする水性塗料組成物により達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂、(2) 一般式I

【化1】

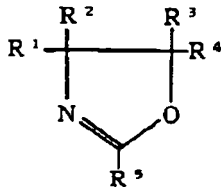


(上記式中、R¹、R²、R³ および R⁴ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル、フェニルまたは置換フェニル基であり、R⁵ は、プロペニル基である)で表されるプロペニルオキサゾリンの重合体樹脂または該プロペニルオキサゾリンとオキサゾリン基と反応しない単量体との共重合体樹脂、および(3) 自己乳化型エポキシ樹脂を含有することを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項2】 (1) 自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂、

(2) 一般式I

【化2】



(上記式中、R¹、R²、R³ および R⁴ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル、フェニルまたは置換フェニル基であり、R⁵ は、プロペニル基である)で表されるプロペニルオキサゾリンの重合体樹脂または該プロペニルオキサゾリンとオキサゾリン基と反応しない単量体との共重合体樹脂、

(3) 自己乳化型エポキシ樹脂、および

(4) (a) メラミンシアヌレートおよび/または

(b) 水分散性シリカ、水分散性アルミニウムシリケートまたは①乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケート、②リン酸化合物、モリブデン酸化合物、ホウ酸化合物およびケイ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のコロイド化助剤および③水を主成分とするコロイド化粒子を含有することを特徴とする水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プレコートメタル分野全般およびポストコート分野において利用可能な新規な水性塗料組成物に関する。より詳しくは、自動車防錆鋼板用または家電、建材用プライマー鋼板用などの水性塗料(プライマー)分野において高度の加工性、耐食性およびリコート性を有する塗膜を形成する水性塗料組成物

に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在までに電気亜鉛めっき鋼板や溶接めっき鋼板あるいは各種合金めっき鋼板が製造され、家電製品、自動車、建材などに広く使用されている。こうした中で、近年、特に耐食性の優れた表面処理材料に対する要求が強くなり、このような鋼板の需要が増加する傾向にある。

【0003】例えば、自動車業界では、北米などの道路の凍結防止のためにまく岩塩による腐食、また工業地帯からのばい煙による酸性雨による腐食など、車体は激しい腐食環境下にさらされるため、安全上の観点から、優れた耐食性を有する表面処理鋼板が強く要求されている。

【0004】こうした耐食性を有する表面処理鋼板としては、有機被膜被覆鋼板(プレコート鋼板)がよく知られている。この有機被膜被覆鋼板に用いられる有機被覆を形成するための水性塗料組成物としては、水溶性、水希釈性もしくは水分散性のポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン系樹脂等は水性であるがゆえに、火災や作業環境、汚染の危険性がなく、かつ、その被膜が優れた機械的強度、可撓性、耐溶剤性を有するという特徴がある反面、水溶性、水希釈性もしくは水分散性にするために、親水基を多量に含まざるを得ず、特に耐水性、耐久性などに問題があった。

【0005】近年かかる問題を解決するために硬化剤としてアミノプラスト樹脂(例えば、水溶性メラミン樹脂)、エポキシ樹脂、アジリジン系化合物などを配合して被膜の上記性能を向上させてなるものが開示されているが、これらにおいても過酷な腐食環境下では、耐食性は必ずしも十分とは言えず、また、耐食性を確保するため塗膜厚みを大きくすると溶接が困難となり、実質的に自動車用鋼板などには使用することができないものであった。

【0006】さらに上記問題を解決するために、特開平2-99537号には、水分散性のポリウレタン樹脂を含む重合体Aと付加重合性オキサゾリンおよび必要に応じて一種以上の他に単量体を重合してなる重合体Bを含有する水性樹脂組成物が記載されている。該水性樹脂組成物では、室温において短時間で硬化し、機械的強度、耐水性、耐溶剤性、耐熱性、耐久性、基材への密着性が改善できるとするものである。

【0007】しかしながら、該水性樹脂組成物においては、エマルジョン粒子が1000nm以上の場合、耐久性がなお充分でなく、さらに形成される被膜のリコート性も良くないなどの問題があった。

【0008】また、特開昭63-123472号、特開平3-131371号、特開平4-62150号には、 α -オレフィン- α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂ディスパーションを主成分とする水性組成

物を塗布することがそれぞれ記載されている。

【0009】しかしながら、これら水性組成物では、乳化重合法の場合、乳化剤を含むため耐食性が損なわれる問題があるほか、アクリル樹脂であるため内部凝集力が低く平面部、加工部ともに耐食性が良くないなどの問題もあった。

【0010】さらに特開昭62-109813号には、カルボン酸塩を有するイソシアネート末端基含有ポリウレタンプレポリマーと活性水素含有連鎖延長剤との反応生成物からできたポリウレタンの水性分散液が記載されている。該水性分散液では、市販の水性ポリウレタン分散体に基づく被膜よりも改善された耐溶剤、耐水性および優れた物理的性質を有するものである。

【0011】しかしながら、該ポリウレタンの水性分散液では、耐加水分解性の悪いポリオールの場合、耐食性が充分でなく、さらにエマルジョン粒径が1000nm以上の場合、耐食性が悪く、分散安定性も充分でないことなどの問題があった。

【0012】したがって今日までに、過酷な腐食環境下でも、耐食性に優れ、実質的に自動車用鋼板などに使用することのできる塗膜を形成する水性塗料組成物はなお得られていないのが現状である。

【0013】さらに、このようなプレコート鋼板に対しては、上述の高防錆性に加えて、電着性、プレス加工性、スポット溶接性、電着後の耐食性および二次密着性に優れたものが望まれている。

【0014】従来よりこれらの要求を満たすため、プレコート鋼板用被膜塗料組成物に関し改良が成されており、例えば、特開昭62-73938号、同62-283161号、同64-65179号等では、シリカを含有させることによる電着適正付与手法が開示されているが、實際上電着適正を得るためには、シリカ含有量27.5%以上が必要であり、このようなシリカ含有量ではプレス加工性、スポット溶接性が低下し、さらに、脱脂工程でのシリカの溶解脱落による処理むらの発生がある。また、特開昭62-283161号等では、親水性樹脂（ポリアミド樹脂等）を含有させることによる電着適正付与手法が開示されているが、電着適正を得るためには、親水性樹脂の含有量を5～40%配合しなければならず、耐食性が劣り、また使用溶剤が限定され（ジベンジルアルコール使用）経済性等の点で不利である。さらに特開昭50-146340号、特公昭58-19706号等では、導電性顔料や金属の配合が開示されているが、これは金属粉、亜鉛末、金属炭化物等比較的粒子径の大きなものが配合されるため、電着塗膜の表面の凸凹が激しく膜平滑性に欠け、また、プレス形成性が不十分という欠点がある。

【0015】このように、未だバランスのとれた塗膜性能を発揮させるにはほど遠いのが現状である。また、このようなシリカ、親水性樹脂および導電性顔料等と比べ

比較的少量の添加で電着適正が得られれば、ベースレジンの変更、硬化剤や防錆剤の幅広い選択、添加等種々の手段が取りやすくなるため、より実用的である。

【0016】

【課題を解決するための手段】したがって、本発明の目的は、優れた耐食性、加工性およびリコート性を満足させる水性塗料組成物を提供することにある。

【0017】さらに本発明の他の目的は、電着塗装の際、電着適正を付与でき、プレス加工性、スポット溶接性、高防錆性、電着後の耐食性および二次密着性など塗膜性能に優れた水性塗料組成物を提供することにある。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記諸目的を達成するために、新規な水性塗料組成物について鋭意研究した結果、従来の有機被膜用塗料の耐食性および加工性を改善するためには、以下の課題を解決することが必要であることを見出したものである。

【0019】すなわち耐食性および密着性を向上させるには、イオン透過性、素材との密着性が支配因子であることから、該支配因子を有するウレタン結合により高い内部凝集力を持つウレタン樹脂が、透水性も低く、破壊伸びも大きいものであるため平面部、加工部耐食性の点でアクリル樹脂よりも優れており、またウレタン結合は素材との水素結合等により密着性向上に寄与することに着目し、該ウレタン樹脂の水溶性にあたり、①乳化剤フリーおよび分散安定性の良好な微粒化エマルジョン（コロイダルディスパーション）の水溶化、②耐加水分解性の付与、および③造膜後の親水性官能基と反応する硬化剤の選択が水性塗料組成物としての耐食性向上の課題であることから、①乳化剤フリーおよび分散安定性の良好な微粒化エマルジョンの水溶化としてウレタン骨格中に分散安定性に寄与するカルボキシル基を導入して中和用アミンで水和安定化するアイオノマー法を用いることによって、イオン性により微粒化し、造膜性を向上し塗膜欠陥のない均一で緻密な膜を形成することができ、また②耐加水分解性を付与するために、ポリカーボネートポリオールを使用することにより、耐加水分解性が向上し、樹脂の分解が少ないため有機膜のバリア性の劣化を少なくでき、さらに③造膜後の親水性官能基と反応する硬化剤を配合する。自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂単独では、水和に必要な親水基であるカルボキシル基が残存するため耐水性、耐食性の低下があることから、低温、短時間でカルボキシル基と反応しかつ塗装密着性を損なわない硬化剤としてプロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂を使用すること、以上①～③を解決することにより耐食性および加工性が向上することを見出したものである。

【0020】さらに、上記諸目的を達成するために、自己乳化型エポキシ樹脂を併用で、上記硬化反応で官能基が消費されたものに二級OH基を付与することにより、

10

20

30

40

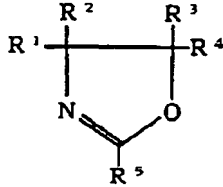
50

上記耐食性および加工性を損なうことなくリコート性を向上させることができることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至ったものである。

【0021】すなわち本発明の目的は、(1)自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂、(2)一般式I

【0022】

【化3】



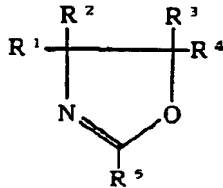
【0023】(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル、フェニルまたは置換フェニル基であり、 R^5 は、プロベニル基である)で表されるプロベニルオキサゾリンの重合体樹脂または該プロベニルオキサゾリンとオキサゾリン基と反応しない単量体との共重合体樹脂、および(3)自己乳化型エポキシ樹脂を含有することを特徴とする水性塗料組成物により達成することができる。

【0024】本発明の他の目的は、(1)自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂、

(2)一般式I

【0025】

【化4】



【0026】(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル、フェニルまたは置換フェニル基であり、 R^5 は、プロベニル基である)で表されるプロベニルオキサゾリンの重合体樹脂または該プロベニルオキサゾリンとオキサゾリン基と反応しない単量体との共重合体樹脂、

(3)自己乳化型エポキシ樹脂、および

(4)(a)メラミンシアヌレートおよび/または
(b)水分散性シリカ、水分散性アルミニウムシリケートまたは①乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケート、②リン酸化合物、モリブデン酸化合物、ホウ酸化合物およびケイ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のコロイド化助剤および③水を主成分とするコロイド化粒子を含有することを特徴とする水性塗料組成物により達成することができる。

【0027】

【作用】以下、本発明を詳しく説明する。

【0028】本発明に用いられる(1)自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂とは、(a)ジオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールなどのポリオールと(b)芳香族または脂肪、脂環式ジイソシアネートおよび(c)必要に応じて鎖伸長剤から得られるポリウレタン樹脂を乳化剤を使用することなく水中に分散もしくは溶解せしめたものをいう。ここで、上記ポリウレタン樹脂を乳化剤を使用することなく水中に分散もしくは溶解する方法としては、例えば、特開昭63-15816号などに開示されてなる(1)ポリウレタンポリマーの側鎖または末端にスルホン基、カルボキシル基などのイオン性基を導入することにより親水性を付与し自己乳化により水中に分散または溶解する方法、または(2)ポリウレタンの主原料のポリオールの一部にポリエチレングリコールの如き水溶性ポリオールを使用して親水性ポリウレタン樹脂とし水中に分散または溶解する方法などを使用することができる。こうして得られた該自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂は、乳化剤を含まないことから、分散安定性が良好で樹脂内部の凝集力が大きく、塗膜欠陥のうち耐食性の優れた塗膜が形成できるものである。

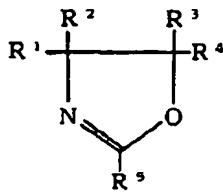
【0029】したがって、本発明に用いられる自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂としては、上記構成要件を満足するものであれば特に制限されるものでなく、例えば、特開昭63-15816号などに開示されてなる方法によって製造されたものなどを使用することができるが、好ましくは、粒径1000nm以下で、ポリオールにポリカーボネート系ジオールを用いたアニオン型自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂が最適であり、これらの具体的な例としては、東亜合成化学工業株式会社製のネオタンUE1101(ポリカーボネート系自己乳化型ポリウレタンエマルジョン)、第一工業製薬株式会社製のスーパーフレックス100、スーパーフレックス150(共にポリエステル系ウレタンアイオノマー水性ディスパーション)、スーパーフレックス460(ポリカーボネート系自己乳化型ポリウレタンエマルジョン)、大日本インキ化学工業株式会社製のハイドランAP-10(ポリエステル系ウレタンアイオノマー水性ディスパーション)などが挙げられる。また、これら市販品のアニオン型自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂の化学特性(不揮発成分、pH、ポリカーボネート系か否か、イオン系アニオンか否か、数平均分子量(M_n)は表1に示す通りである。

【0030】

【表1】

樹脂の種類	不揮発分 (%)	pH	カーボネート 系の有無	イオン系 の種類	数平均分子量 ($\times 10^4$)
UE1101	35	7~8.5	有	アニオン	
スーパーフレックス100	30	8~10	無	アニオン	10~30
スーパーフレックス150	30	8~10	無	アニオン	10~30
スーパーフレックス460	30	7.5~9.5	有	アニオン	
ハイドランAP-10	29~31	6~8	無	アニオン	10~30

【0031】次に、本発明に用いられる(2)一般式I
【0032】
【化5】



【0033】(上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル、フェニルまたは置換フェニル基であり、 R^5 は、プロベニル基である)で表されるプロベニルオキサゾリン(a)の重合体樹脂または該プロベニルオキサゾリン(a)とオキサゾリン基と反応しない単量体(b)との共重合体樹脂(以下、これらを総称して単にプロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂ともいう)としては、以下に示すプロベニルオキサゾリン(a)および必要に応じて該単量体(b)を、従来公知の重合法によって重合して製造されるものであればよい。

【0034】まず、本発明に用いられる上記プロベニルオキサゾリン(a)としては、例えば、2-イソプロベニル-2-オキサゾリン、2-イソプロベニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロベニル-5-メチル-2-オキサゾリンなどを挙げることができ、これらの群から選ばれる少なくとも1種のプロベニルオキサゾリンを使用することができる。なかでも、2-イソプロベニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手しやすく好適である。

【0035】また、プロベニルオキサゾリン(a)の使用量は、特に限定されるものでないが、得られる樹脂重合体に対し、5重量%以上であることが好ましい。該使用量が5重量%未満の場合には、硬化の程度が不十分であり、耐久性、耐水性などが損なわれる傾向にあるため好ましくない。

【0036】次に、本発明に用いられる上記オキサゾリン基と反応しない単量体(b)は、前記プロベニルオキサゾリン(a)と共重合可能な単量体であれば、特に限定されるものでなく、例えば、(メタ)アクリル酸メチ

ル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリルエステル類、(メタ)アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの不飽和アミド類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどの含ハロゲン α 、 β -不飽和モノマー類、スチレン、 α -メチルスチレンなどの α 、 β -不飽和芳香族モノマー類などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

【0037】なお、本発明のプロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂としては、上記プロベニルオキサゾリン(a)および必要に応じて該単量体(b)を、従来公知の重合法によって重合して製造されるものであればよいが、水性化の容易さから最も好ましい実施態様は乳化重合法である。

【0038】該乳化重合法においては、従来公知の重合触媒、界面活性剤を用い、いわゆるモノマー滴下法、多段重合法、ブレエマルジョン法などの方法により合成することができる。

【0039】こうして得られるプロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂としては、例えば、特開平2-99537号に記載されてなるものなどを使用することができ、より具体的には、株式会社日本触媒製のK-1010E、K-1020E(共にオキサゾリン基含有アクリルエマルジョン、不揮発分40%、pH8.5、数平均分子量10万以上)などをそのまま使用することもできる。

【0040】さらに、本発明に用いられる(3)自己乳化型エポキシ樹脂とは、水中で安定な乳化力および/または分散性のあるセグメントを分子内に導入したエポキシ樹脂であり、乳化剤などを使用することなく、水性媒体に乳化および/または分散せしめることができるものをいい、具体的には、エポキシ樹脂に親水基を導入したり、カルボキシル基などのアニオン基やアミノ基などのカチオン基を導入し、それぞれ塩基または酸で中和し、

高分子電解質として水性化するものである。この中には、該自己乳化型エポキシ樹脂と塩化ビニルを含むエチレン性不飽和単量体混合物と水性媒体中でラジカル重合せしめてなるエポキシエマルジョンを含むものとする。

【0041】上記自己乳化型エポキシの調製に用いられるエポキシ樹脂としては、1分子中にエポキシドを2子以上有する樹脂およびこれを脂肪酸、二塩基性酸、ビスフェノールA、FまたはBと反応させてエポキシドを消失させたもの、あるいは部分的に残したものを含むものなどを使用することができる。この中でビスフェノールA、FまたはBなどにエビハドヒドリンをアルカリ性触媒の存在下、縮合させて得られる該エポキシ樹脂では、塗膜の物理的強度、付着性および化学的抵抗性などが優れているので好ましいものである。該エポキシ樹脂の数平均分子量は、通常300以上、好ましくは1000以上である。

【0042】また、上記脂肪酸としては、例えば、脱水ヒマシ油、大豆油、綿実油、サフラワー油トール油、ヒマシ油、ヤシ油、パーム油などの植物油脂肪酸を挙げることができる。また、上記二塩基性酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸などを挙げることができる。これらの脂肪酸は、単独もしくは混合物および／または二塩基性酸との混合物を使用することができる。

【0043】さらに、上記エポキシ樹脂の変性には、アクリル樹脂、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸などの不飽和一塩基性カルボン酸と他の共重合性モノマーとからなる共重合体などが利用できる。

【0044】このうち共重合性モノマーの例としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン系モノマー、ヒドロキシル基含有モノマー、N-置換(メタ)アクリルアミド、オキシラン基含有モノマー、マレイン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、アクリルニトリルなどが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を併用することができる。

【0045】上記自己乳化型エポキシ樹脂は、上述の要件を具備してなるものであれば特に限定されるものでなく、好ましくは、塗料安定性に優れたアニオン型自己乳化型エポキシ樹脂であり、より具体的には、大日本インキ化学工業株式会社製のディックファインEN-0270(不揮発分20%、pH6~7)、ディックファインEN-0280、カネボウNSC株式会社製のエボルジョン、日立化成株式会社製のヒタロイドなどの市販品を使用することができる。

【0046】次に、本発明に用いられる自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂と自己乳化型エポキシ樹脂の配合量は、自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂1

00重量部に対して自己乳化型エポキシ樹脂5~50重量部が好ましく、より好ましくは5~40重量部の範囲である。該自己乳化型エポキシ樹脂の配合量が5重量部未満では、該密着性が不十分となり、また50重量部を越える場合には、加工性、成型性が損なわれるため好ましくない。

【0047】また、本発明に用いられるプロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂の配合量は、自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂と自己乳化型エポキシ樹脂の総配合量100重量部に対してプロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂1~50重量部が好ましく、より好ましくは5~20重量部の範囲である。該配合量が1重量部未満では、硬化性が不十分で、耐食性が損なわれ、また該配合量が50重量部を越える場合には、素材密着性が損なわれるため好ましくない。

【0048】続いて、本発明の水性塗料組成物中に上述の構成成分以外に、(4)(a)メラミンシアヌレート化合物および／または(b)水分散性シリカ、水分散性アルミニウムシリケートまたは①乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケート、②リン酸化合物、モリブデン酸化合物、ホウ酸化合物およびケイ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のコロイド化助剤および③水を主成分とするコロイダル化粒子を含有してなるものが好ましい。

【0049】まず、本発明の水性塗料組成物には、イソシアヌール環含有平面構造化合物である(a)メラミンシアヌレート化合物を含有させることが好ましく、薄膜型防錆鋼板用塗料として用いた場合に、電着塗装の際、電着適正を付与し、従来の技術による塗膜性能のアンバランスを解決するものである。

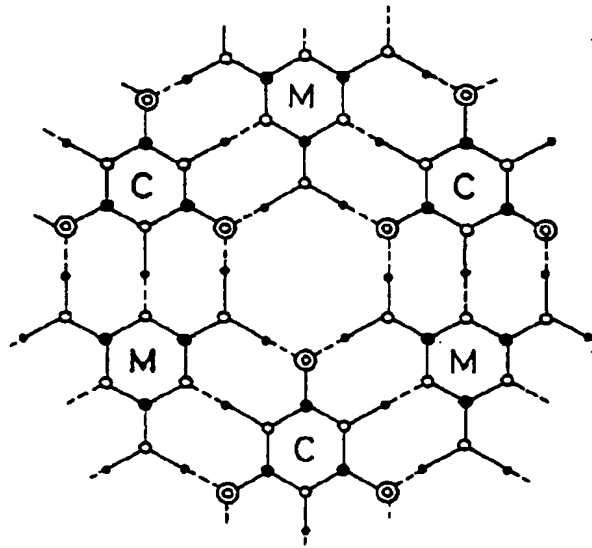
【0050】該メラミンシアヌレート化合物の含有量は、水性塗料組成物の樹脂固形分100重量部に対し、好ましくは0.05~25重量部の範囲である。

【0051】ここでメラミンシアヌレートとは、化学式(C₆H₆N₆O₃)。

で表される化合物で、詳しくは、2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン(以下メラミンと称する)と2,4,6-トリヒドロキシー-1,3,5-トリアジン(以下シアヌル酸と称する)および／またはその互変異性体との等モル付加化合物で、固体状態にあっては、メラミン分子とシアヌル酸分子が弱い水素結合状態でそれぞれ交互に隣接し、化6の如き平面構造を有した結晶を形成していると推定され、

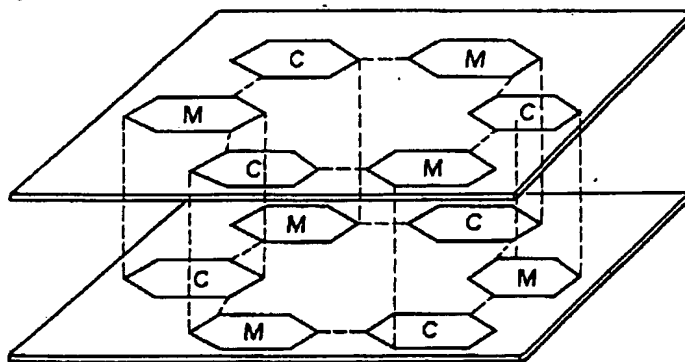
【0052】

【化6】



● = 炭素, ○ = 珪素, ⊙ = 酸素, • = 水素

【0053】また、立体構造は、化7の如く一定の面間 20*【0054】
隔を有する積み重ね構造、いわゆるグラファイト型の構 造である【化7】と推定されている。



【0055】なお、化6および化7中、Cはシアヌル酸分子、Mはメラミン分子を表す。

【0056】これらのメラミンシアヌレート化合物としては、特公昭60-33850号による製法で得られ、日産化学工業株式会社からMCシリーズ（MC-FW、MC-PW、MC-BW、MC-UW、MC-420、MC-520、MC-600等）として市販されている。なお、メラミンシアヌレートをクリアー層に含ませることにより、自動車等のメタリック塗装においてマイカ塗装と同様の真珠光沢を発現させることが特開平3-28277号に記載されているが、本発明とは作用、効果を全く異にするものである。

【0057】このメラミンシアヌレート化合物は、耐酸性、耐アルカリ性が良好でpH1~14の範囲で化学的変化がなく安定である。このことは、カチオン型電着塗装時に電着塗膜下はpH12程度にさらされるため、本発明のメラミンシアヌレート化合物を含有した水性塗料

組成物は、電着時の電氣的負荷による素地金属界面の密着性破壊を防止する効果がある。

【0058】また、メラミンシアヌレート化合物は、水に難溶性で耐熱性である。また一般の塗料に用いられる有機溶剤にも溶解せず、僅かにジメチルスルフォキシドに70℃で0.011g/100ml溶解するだけである。これは、電着塗装時、塗膜下に侵入する水に溶解せず、電着阻害要因とはならない。

【0059】次に、本発明に用いられる（b）水分散性シリカまたは水分散性アルミニウムシリケート（以下、単に水分散性シリカ等ともいう）は、いわゆるコロイダルシリカまたはコロイダルアルミニウムシリケートであって、粒子径が7~100μm、特に10~80μmの範囲のものが好ましく、通常水性分散液として供給される公知のものをそのまま使用することができる。例えば、日産化学工業株式会社製のスノーテックス（商品名）で代表されるものである。該水分散性シリカ等の配

合量は、水性塗料組成物の樹脂100重量部に対し、5～120重量部、好ましくは20～100重量部の範囲であり、該配合量が5重量部未満であると被塗料物である鋼材などに対する密着性、耐食性が劣り、他方、該配合量が120重量部を越える場合には、機械的強度が劣る。

【0060】次に該水分散性シリカ等の粒子径と配合量について言えば、10～30 μ mの範囲の粒子径を持つものについては、その適正配合量は、20～60重量部であり、30～80 μ mの範囲の粒子径を持つものにつ

いては、その適正配合量は、40～100重量部である。粒子径の比較的大きな該水分散性シリカ等を用いるとその適正配合量は増加する。

【0061】さらに本発明に用いられる(b)コロイダル化粒子は、①乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケート、②リン酸化合物、モリブデン酸化合物、ホウ酸化合物およびケイ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のコロイド化助剤および③水を主成分とすることを特徴とするものである。

【0062】まず、上記コロイダル化粒子の主成分である乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケートは、い

ずれの場合も乾式法で製造されたものであれば良いが、腐食雰囲気下(5%食塩水)での塩素イオンの膜透過を阻止するためには、高純度のシリカまたはアルミニウムシリケートを配合することが好ましいことから、雑イオンを含有しない高純度のシリカまたはアルミニウムシリケートであることが好ましい。

【0063】該乾式シリカとしては、例えば、日本アエロジル株式会社製のアエロジル200、アエロジル300またはアエロジル380などを用いることが望まし

く、また該乾式アルミニウムシリケートとしては、例えば、日本アエロジル株式会社製のアエロジルMOX170、アエロジルMOX80、アエロジルCOK84などを用いることが望ましい。さらに、シリカ単独のアエロジル200等よりもアルミニウムシリケートのアエロジルMOX170等の方が効率よくコロイド化させることができ、後述するコロイド化助剤としての縮合ポリ酸等の種類によらず生成されるコロイダル化粒子はブリン化しない。

【0064】また、上記乾式シリカまたは乾式アルミニ

ウムシリケートの配合量は、乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケートおよび水の全配合量1000重量部

に対して、好ましくは50～200重量部、より好ましくは100～150重量部である。該配合量が、50重

量部未満の場合には、これにより得られるコロイダル化粒子が再凝集を起しやすくなるほか、該コロイダル化粒子を含有してなる水性塗料組成物により形成される塗膜の耐食性が低下するため好ましくない。また、該配合量が、200重量部を越える場合には、これにより得られるコロイダル化粒子を含有してなる水性塗料組成物により形成される塗膜の耐食性が低下する傾向にあるため好ましくない。

【0065】次に上記コロイダル化粒子の主成分であるコロイド化助剤としては、水溶液中で大きな陰イオンを形成する化合物であればよく、リン酸化合物、例えば、ピロリン酸、トリポリリン酸、テトラポリリン酸、ペンタポリリン酸、ヘキサポリリン酸、ヘプタポリリン酸、オクタポリリン酸、ノナポリリン酸、デカポリリン酸、メタリン酸、トリメタリン酸、ヘキサメタリン酸、ウルトラポリリン酸などの縮合リン酸およびこれらのアンモニウム塩などが挙げられる。

【0066】これらのアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩も存在するが、金属イオンの混入は、得られるコロイダル化粒子を用いてなる水性塗料組成物による形成される塗膜の耐食性に決定的な悪影響を及ぼす。すなわち塗膜中に金属イオンが含有されると腐食雰囲気下でのハロゲンイオン(Cl^-)の膜透過を促進し、またシリカの陽イオン交換能も殺してしまうため、耐食性が極端に低下する。このためアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の使用は好ましくない。

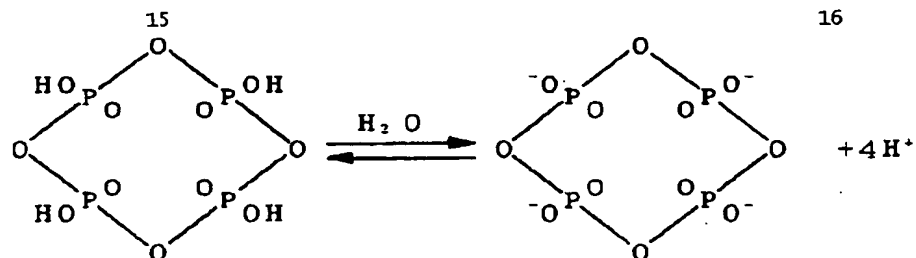
【0067】上記リン酸化合物の他に、モリブデン酸化合物、例えば、モリブデン酸アンモニウム・4水和物など、またホウ酸化合物、例えば、5ホウ酸アンモニウム、メタホウ酸など、さらにケイ酸化合物、例えば、オルトケイ酸、メタケイ酸などが挙げられる。ただしケイ酸は水に微溶であるが、アンモニア性アルカリ溶液に溶解させて使用することが必要である。またイオウ含有陰イオンも、酸化還元反応に対し、化学的に活性であるが、コロイダル化は可能である。

【0068】上記コロイド化助剤として水溶液中で大きな陰イオンを形成する縮合ポリ酸またはこれらのアンモニウム塩を列記したが、さらにその内の一部について、その化学構造を例示したものを下記の例1～例5に示す。

【0069】例1. ヘキサメタリン酸(H_6PO_4)、環状陰イオンを形成する。

【0070】

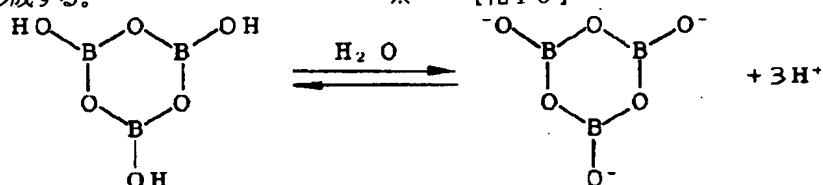
【化8】



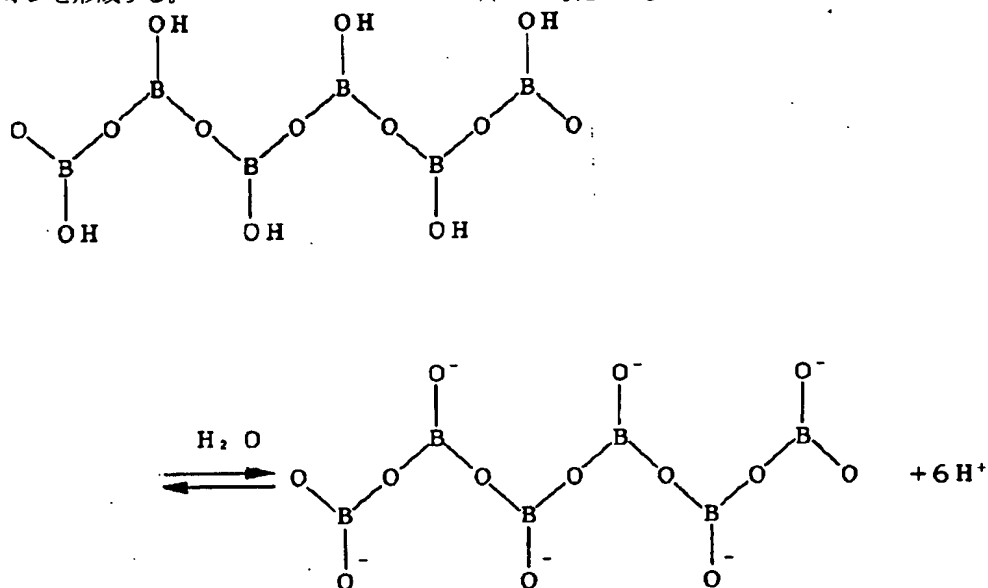
【0071】例2. ポリリン酸 ($\text{H}_{n-2}\text{P}_n\text{O}_{3n-1}$) * 【0072】
鎖状陰イオンを形成する。 *10 【化9】



【0073】例3. 3タホウ酸 (HBO_2) ※ 【0074】
環状陰イオンを形成する。 ※ 【化10】

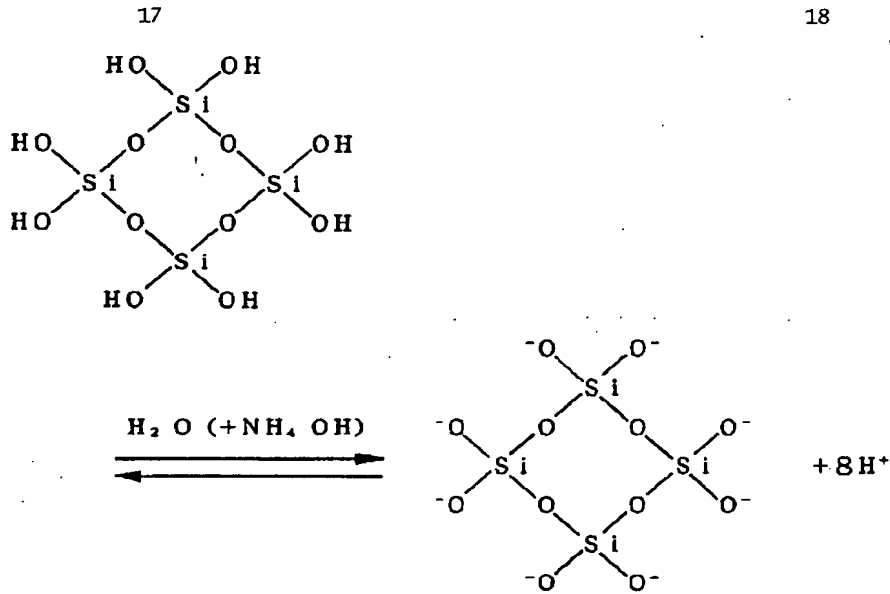


【0075】例4. 6メタホウ酸 ★ 【0076】
鎖状陰イオンを形成する。 ★ 【化11】



【0077】例5. オルトケイ酸 H_4SiO_4 で存在する。
環状陰イオンを形成する。 【0079】

【0078】オルトケイ酸は、水溶液中では4量体の形 【化12】



【0080】すなわち、上記コロイド化助剤は、水溶液中で大きな陰イオンを形成することで、シラノール基密度3～6個/nm²を有する前記乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケート（例えば、アエロジル300など）等の水素結合を有効に切断して微粒化する有効な手段となり、さらに該乾式シリカなどのシラノール基に吸着することで、吸着した陰イオンの電気的反発により微粒化したコロイダル化粒子の再凝集を防止できるものである。1価の陰イオンでは、1個のシラノール基に作用するのみで、多くの水素結合の形成により鎖状につながった集塊粒子を、さらに粒径の小さいコロイダル化粒子（凝集粒子）に変えるにはあまり効果的でなく好ましくない。

【0081】また、上記コロイド化助剤の添加量としては、特に制限されるものでなく、目的とするコロイダル化粒子の粒径に合わせて該添加量を加減すれば良く、1例として、コロイダル化粒子の粒径を500nm以下とする場合には、シリカまたはアルミニウムシリケートに対して、好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^0$ モル、より好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ モルの範囲とすることが望ましい。該添加量が 2×10^{-4} モル未満の場合には、得られるコロイダル化粒子が、凝集によってすぐに網目構造状粒子に復元してしまい粗大化するため好ましくない。また該添加量が 2×10^0 モルを越える場合には、これにより得られるコロイダル化粒子を含有してなる水性塗料組成物により形成される塗膜の耐食性が低下する傾向にあるため好ましくない。

【0082】また、上記コロイダル化粒子の主成分である水としては、例えば、イオン交換水または純水など不純物質等の少ないものが好ましい。

【0083】さらに、該水の配合量は、乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケートおよび水の全配合量10

00重量部に対して、好ましくは950～800重量部である。

【0084】また、本発明に係るコロイダル化粒子としては、上述の乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケート、リン酸化合物、モリブデン酸化合物、ホウ酸化合物およびケイ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のコロイド化助剤および水を主成分とするものであるが、これらの成分以外にも、必要に応じて、増粘剤等を適当に添加することは任意である。

【0085】上述の構成成分よりなるコロイダル化粒子の製造方法としては、特に限定されるものではないが、最近多く用いられているコア-シェル型水系エマルジョン（樹脂分）を含有することによって経時安定性の良好なコロイダル化粒子を製造する方法では、攪拌によるシェアーで該エマルジョンが破壊される可能性があることから、好ましくは弱い攪拌力により、より好ましくは該エマルジョンを含有することなくコロイドができることが望ましく、例えば、アエロジル（乾式シリカ）含有水溶液を攪拌して集塊粒子を形成させておき、さらに攪拌を続けながら縮合ポリ酸溶液（コロイド化助剤）を添加することで、該集塊粒子の水素結合を効果的に破壊して、さらに粒径の小さいコロイダル化粒子（凝集粒子）に変える方法等が挙げられる。これにより水溶性コロイド化助剤陰イオンは、シラノール基の水素に吸着し、生成したコロイダル化粒子は、吸着陰イオン同士の電気的反発により安定なコロイドとなるため、静置しても集塊粒子や網目構造状粒子に復元することがなく好ましいものである。

【0086】こうして得られたコロイダル化粒子の粒径としては、コロイド化助剤の添加量等の調整により所望の粒径に造粒することができるものであり、例えば、高防食性プレコート鋼板の有機被膜用の水性塗料組成物用

添加物としての用途に利用する場合には、好ましくは500nm以下、より好ましくは150~250nmの範囲とすることが望ましい。

【0087】水性塗料組成物への(b)コロイダル化粒子の添加は、塗料の製造過程(前添加)もしくは完成された塗料(後添加)に対して行われるが、その添加量は水性塗料組成物の樹脂固形分100重量部に対し、15~60重量部、好ましくは20~40重量部の範囲である。該コロイダル化粒子の添加量が、15重量部未満では、耐食性が悪く、60重量部を越える場合には、該水性塗料組成物の粘度が上昇しすぎて製造プロセスに支障をきたし、またビッカップ性の点でロービング現象が発生して希釈が必要になるため好ましくない。

【0088】該水性塗料組成物中へのコロイダル化粒子の添加は、ペイントシェイカー、ディスパー、ボールミル、サンドグラインドミル、ニーダー、ディゾルバーなどの分散混合装置を用いて行われる。

【0089】次に、必要に応じて、本発明の水性塗料組成物には、その他の成分として下記の顔料、添加剤などを配合することができる。

【0090】まず、本発明で特に耐食性を重視する用途において、防錆顔料を用いることができる。該防錆顔料としては、例えば、クロム酸ストロンチウム、クロム酸鉛、クロム酸バリウム、クロム酸カルシウムなどのクロム酸系防錆顔料が使用できるが、本発明において用いることのできる防錆顔料としては、これらに限定されるものでなく、その他の防錆顔料を用いることも可能である。該防錆顔料の配合量は、樹脂固形分100重量部に対し、好ましくは1~50重量部(phr)の範囲である。また、意匠性や表裏識別性の付与、あるいは隠蔽性向上のために着色顔料を含有させて着色させてもよい。該着色顔料としては、例えば、酸化チタン(白色顔料)、カーボンブラック、黒鉛(黒色顔料)、赤色酸化鉄系、キナクリドン系(赤色顔料)、フタロシアニンブルー、(青色顔料)、フタロシアニングリーン(緑色顔料)、ベンズイミダゾール系、黄色酸化鉄(黄色顔料)などが使用できる。

【0091】また、上記以外にも、本発明において用いることのできる体質顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、石膏、クレー、タルクなどが挙げられる。

【0092】次に、前記した成分を含有する水性塗料組成物に、必要に応じてアルコール系、エーテル系の水可溶性有機溶剤が、水性液の粘度調整、消泡、表面張力の低下による被塗物への濡れ易さ、凍結点の低下などの種々の利点を得るために添加される。

【0093】該有機溶剤の添加量は、水性塗料組成物の20重量%以下、好ましくは5~15重量%の範囲である。添加量が20重量%を越える場合には、引火点が低くなり、水性塗料としての特性が失われるため好ましくない。

【0094】上記アルコール系水可溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコールが、共重合体樹脂ディスパージョンおよび水分散性シリカに対して安定性が優れており、さらに貯蔵安定性、凍結点の低下をもたらす有効な希釈剤として働く。また、エーテル系水可溶性有機溶剤としては、セロソルブ、ブチルセロソルブなどを用いることができ、特にブチルセロソルブについては、消泡効果が高いため有効である。しかし、これらセロソルブ系およびn-ブタノール、イソプロピルアルコール等の1価アルコールの一部の溶剤は、水分散性シリカの安定性を損ない、凝集を引き起こし、貯蔵性の低下の要因ともなるため、適度の量にとどめることが肝要である。

【0095】さらに、本発明において用いることのできる添加剤としては、消泡剤、レベリング剤、はじき防止剤、グロス向上剤、沈降防止剤、湿潤剤(界面活性剤)、潤滑剤、防腐剤、防かび剤などが挙げられる。

【0096】これらの成分のうち、顔料の含有量は水性塗料組成物の樹脂固形分100重量部に対し、0.5~30重量部の範囲に設定することが好ましい。

【0097】各成分の混合には、塗料製造の慣用されているペイントシェイカー、ディスパー、ボールミル、サンドグラインドミル、ニーダー、ディゾルバーなどの装置を用い、溶媒として水を使用して粘度調整する。この際、エマルジョンを破壊しない範囲で親水性の有機溶媒を水と併用することができる。

【0098】また、該水性塗料組成物の塗装方法は、特に限定されず、ロール塗装、浸漬塗り、シャワー塗装、ハケ塗り、デップスピン方式などの通常の塗装方法を用いることができる。また、特に塗布厚の精度、塗布表面の平滑性などを求める場合には、グラビアコーティング方法、ロールコーティング方法、カーテンコーティング方法、バーコーティング方法、オフセットグラビアコーティング方法などを採用するのがよい。

【0099】該水性塗料組成物の塗布膜厚(乾燥時)は、使用法などにより異なるが、通常0.5~20μm、好ましくは1~10μmの範囲である。

【0100】また、該水性塗料組成物の焼付け条件は、特に制限されるものでないが、該塗料を塗布した後、最高到達板温度140~200℃、オープンバスタイム20~60秒の範囲が好ましい。

【0101】また、被塗物となる金属板には、各種鋼板素材を用いることができるが、好ましくは、該素材を防錆かつ塗料の密着性を改善するために予め塗装前に前処理を施しておくことが有利である。前処理としては、酸、アルカリ洗浄などの脱脂処理が一般的であるが、さらに、引き続きリン酸塩系、クロム酸塩系などの化成液を用いる化成処理方法もある。特に一連の前処理をすることにより、密着性と防錆性に優れた塗膜を安定して形成することができることが知られている。

【0102】次に、本発明の水性塗料組成物の使用法としては、まず2コート系塗膜作成方法として、上記前処理を施した被塗物に、下塗塗装として本発明の水性塗料組成物を施し、必要によりこれに上塗塗装を施す方法がある。該下塗塗装により腐食作用から素材を保護し、金属板表面、表面処理膜および上塗塗膜に密着性を付与する機能を有するものである。さらに1コート系塗膜作成方法として、上記前処理を施した被塗物に、防錆処理として本発明の水性塗料組成物を施し、さらにこの塗膜上に、電着塗料、必要によりさらに中塗り塗膜および上塗塗装を施す方法等に用いることができる。

【0103】

【実施例】つぎに実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。

【0104】実施例1

まず、自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101（東亜合成化学工業株式会社製（以下同様））／自己乳化型エポキシ樹脂ディックファインEN-0270（大日本インキ化学工業株式会社製（以下同様））／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1010E（株式会社日本触媒製（以下同様））／水分散性シリカ、スノーテックスN（日産化学工業株式会社製（以下同様））の固形分重量比が95／5／5／25となるように水性塗料組成物を調製した。

【0105】次に、被塗装物として亜鉛-ニッケル電気メッキ鋼板（EG）（板厚、0.4mm）をアルカリ脱脂剤で洗浄し水洗乾燥した後、後述のクロメート処理液をロールコート法で塗布し、60mg/m²の皮膜を形成させて処理板を調整した。なお、クロメート処理液としては、クロム酸亜鉛（金属クロム換算15g）、ポリアクリル酸（ジュリマーAC-10L、日本純薬株式会社製、固形分換算10g）および水を全量が1リットルになるように配合し、ペイントシェーカーで1時間分散させて得た液を用いた。そして塗装バーコーターを用いて上記水性塗料組成物を塗布した後、最高到達板温度150℃、オープンバスタイム20秒とする焼付条件にて焼付けを行い、塗布膜厚（乾燥時）1.0μmの有機塗膜が形成された試験片（A）を得た。

【0106】本試験片（A）で耐食性試験（1）を実施した。該試験片（A）に、カチオン型電着塗料パワートップU-53（日本ペイント株式会社製）を用いて、電着電圧200Vの電着条件下で、30秒間昇圧し、ついで2分30秒間電着を行った後、170℃で20分間焼付して膜厚20μmの電着塗膜が形成された試験片を得た。

【0107】該試験片に、中塗り塗料としてオルガTO4825ホワイトカラーシーラーを用いて中塗り塗装し、10分間放置した後、140℃で20分間焼結し、乾燥膜厚40μmの中塗り塗膜が形成された試験片を得た。

【0108】該試験片に、上塗り塗料としてオルガTO4640UFクリヤーホワイトを用いて塗装し、10分間放置した後、140℃で20分間焼結し、乾燥膜厚40μmの上塗り塗膜が形成された試験片（B）を得た。

【0109】得られた試験片（B）を用いてリコート性試験を行った。

【0110】耐食性試験（1）（複合サイクル試験 100サイクル）

①塩水噴霧：上記試験片に35℃に加温された5%食塩水を4時間にわたってスプレー噴霧を行った。

【0111】②乾燥：続いて、塩水噴霧された試験片を60℃で2時間乾燥した。

【0112】③湿潤：さらに乾燥された試験片を湿度95%以上、温度50℃で2時間湿潤状態に置いた。

【0113】以上の①～③までを1回行うことを1サイクル（所用時間＝8時間）として、これを100サイクルまで実施した。該複合サイクル試験における評価基準としては、上記試験片に表面に白錆が発生しない場合を○、全表面白錆＝100%とした場合に、白錆が30%未満の割合で発生している場合を△、同様に白錆が50%以上の割合で発生している場合を×として評価した。得られた結果を表2に示す。

【0114】リコート性試験（温水浸漬二次密着性で評価）

塗装後24時間室内放置した試験片を、40℃の脱イオン水に10日間浸漬した後、さらに4時間室内放置した後、JIS-K-5400に準じて2mm間隔に鋭利なカッターで縦横に11本ずつ平行線を入れ、100マス2mm角の碁盤目（100個）状カット傷を作製した。その塗面にセロハン粘着テープを貼着して剥離し、試験片の塗面に残っている碁盤目塗膜の数をかぞえて評価した。○は剥離がなく良好であることを示し、△は剥離せずに残った碁盤目の数が全体の50%未満であることを示し、×は剥離せずに残った碁盤目の数が全体の50%以上であったことを示す。得られた結果を表2に示す。

【0115】実施例2

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101／自己乳化型エポキシ樹脂ヒタロイド7800J-21（日立化成株式会社製（以下同様））／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1010E／水分散性シリカ、スノーテックスNの固形分重量比が75／25／20／25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0116】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験（1）およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表2に示す。

50 【0117】実施例3

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂スーパーフレックス100（第一工業製薬株式会社製（以下同様））／自己乳化型エポキシ樹脂ヒタロイド7800J-21／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1010E／水分散性シリカ、スノーテックスNの固形分重量比が75／40／20／25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0118】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験（1）およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表2に示す。

【0119】実施例4

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂ハイドランAP-10（大日本インキ化学工業株式会社製（以下同様））／自己乳化型エポキシ樹脂ディックファインEN-0280（大日本インキ化学工業株式会社製（以下同様））／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1020E（株式会社日本触媒製（以下同様））／水分散性シリカ、スノーテックスN／顔料CM-25P（日本

井柄株式会社製（以下同様））の固形分重量比が75／25／30／25／7.5となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0120】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験（1）およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表2に示す。

【0121】実施例5

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101／自己乳化型エポキシ樹脂ディックファインEN-0280／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1020E／水分散性シリカ、スノーテックスNの固形分重量比が69／31／50／25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0122】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験（1）およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表2に示す。

【0123】実施例6

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101／自己乳化型エポキシ樹脂EPOMIK KR-617（三井石油化学工業株式会社製）／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1020E／水分散性シリカ、スノーテックスNの固形分重量比が69／31／20／25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0124】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験（1）およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表2に示す。

【0125】実施例7

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101／自己乳化型エポキシ樹脂ディックファインEN-0270／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1020E／水分散性シリカ、スノーテックスN／メラミンシアヌレート（MC-600：日産化学工業株式会社製（以下同様））の固形分重量比が75／25／20／25／3となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0126】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験（1）およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表2に示す。

【0127】実施例8

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂スーパーフレックス100／自己乳化型エポキシ樹脂ヒタロイド7800J-21／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1010E／コロイダル化粒子シリカ分散体の固形分重量比が75／25／20／25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0128】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験（1）およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表2に示す。

【0129】実施例9

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101／自己乳化型エポキシ樹脂ディックファインEN-0270／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1020E／コロイダル化粒子アルミニウムシリケート分散体の固形分重量比が95／5／15／25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0130】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験（1）およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表2に示す。

【0131】実施例10

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101／自己乳化型エポキシ樹脂ヒタロイド7800J-21／プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1020E／コロイダル化粒子アルミニウムシリケート分散体／メラミンシアヌレートの固形分重量比が75／75／20／25／3となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の

試験片を得た。

【0132】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験(1)およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表2に示す。

【0133】実施例11

まず、自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂スーパーフレックス100/自己乳化型エポキシ樹脂ヒタロイド7800J-21/プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1020E/顔料ストロN(クロム酸ストロンチウム、菊池色素株式会社製(以下同様))/顔料チタンCR-91(酸化チタン、石原産業株式会社製(以下同様))の固形分重量比が75/25/20/62.5/62.5となるように水性塗料組成物(不揮発成分20%)を調製した。

【0134】次に、被塗装物として溶融亜鉛メッキ鋼板(GI)(板厚、0.4mm)をトリクレン脱脂したものにリン酸亜鉛処理を施した後に、塗装用パーコーターを用いて上記水性塗料組成物を塗布した後、最高到達温度200℃、オープンバスタイム50秒とする焼付条件にて焼付けを行い、下塗り塗膜として付着量5g/m²(乾燥時)の有機塗膜が形成された試験片を得た。

【0135】該試験片に、上塗り塗料としてニッペスーパーコート300HQ(ポリエステル樹脂系上塗り塗料)を用いて塗装し、最高到達温度230℃、オープンバスタイム60秒とする焼付条件にて焼付けし、付着量18g/m²(乾燥時)の上塗り塗膜が形成された試験片を得た。

【0136】得られた試験片を用いて以下の耐食性試験(2)を行った。

【0137】耐食性試験(2)(加工部)

得られた試験片4枚をまとめて折り曲げたもの(4T部)に35℃に加温された5%食塩水を1000時間にわたってスプレー噴霧を行った。

【0138】上記塩水噴霧後の試験片の表面に白錆が発生しない場合を○、該表面に白錆が発生している場合を×として評価した。得られた結果を表2に示す。

【0139】比較例1

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101/自己乳化型エポキシ樹脂ディックファインEN-0270/水分散性シリカ、スノーテックスNの固形分重量比が95/5/25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0140】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験(1)およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表3に示す。

【0141】比較例2

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101/水分散性シリカ、スノーテックスNの固形分重量比が

100/25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0142】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験(1)およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表3に示す。

【0143】比較例3

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101/プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1010E/水分散性シリカ、スノーテックスNの固形分重量比が100/25/25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0144】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験(1)およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表3に示す。

【0145】比較例4

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101/自己乳化型エポキシ樹脂ディックファインEN-0270/水性メチル化メラミン樹脂スミマールM40W(住友化学工業株式会社製(以下同様))の固形分重量比が95/5/25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0146】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験(1)およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表3に示す。

【0147】比較例5

自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂UE1101/乳化型エポキシ樹脂アクアトート3540(不揮発分55%、pH7.0~7.5、エポキシ当量1800、東都化成株式会社製(以下同様))/プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1010E/水分散性シリカ、スノーテックスNの固形分重量比が95/10/25/25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0148】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験(1)およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表3に示す。

【0149】比較例6

アクリル系エマルジョン樹脂ボンコートES-141(不揮発分45%、pH4.0~5.5、粒子径0.1~0.2μm、大日本インキ化学工業株式会社製)/プロベニルオキサゾリン含有重合体樹脂K-1010E/水分散性シリカ、スノーテックスNの固形分重量比が1

00/25/25となるように水性塗料組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、被塗装物に有機塗膜、電着塗膜、中塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0150】得られた試験片を用いて実施例1と同様に耐食性試験(1)およびリコート性試験を行った。得られた結果をそれぞれ表3に示す。

【0151】比較例7

乳化型エポキシ樹脂アクアトート3540/水性メチル化メラミン樹脂スマールM40W/顔料ストロN/顔 10

料チタンCR-91の固形分重量比が90/10/50/50となるように水性塗料組成物(不揮発成分20%)を調製した以外は、実施例11と同様にして、被塗装物に下塗り塗膜および上塗り塗膜を形成し、所望の試験片を得た。

【0152】得られた試験片を用いて実施例11と同様に耐食性試験(2)を行った。得られた結果を表3に示す。

【0153】

【表2】

実施例	塗料組成物の各成分の種類 (配合 ¹⁾)						素材	耐蝕性 (1)	リコー ト性	耐蝕性 (2)
	ウレタン樹脂	エポキシ樹脂	架橋剤	シリカ剤	顔料	メラミンシ アスレート				
1	UE1101 (95)	チタニア/EN0270 (5)	K-1010E (5)	ス/チ/チ/チ (25)			EG	○	○	
2	UE1101 (75)	チタニア/7800J-21 (25)	K-1010E (20)	ス/チ/チ/チ (25)			EG	○	○	
3	ス-α-7800J-21 (75)	チタニア/7800J-21 (40)	K-1010E (20)	ス/チ/チ/チ (25)			EG	○	○	
4	ス/チ/チ/AP-10 (75)	チタニア/EN0280 (25)	K-1020E (30)	ス/チ/チ/チ (25)	CM-25P (7.5)		EG	○	○	
5	UE1101 (69)	チタニア/EN0280 (31)	K-1020E (50)	ス/チ/チ/チ (25)			EG	○	○	
6	UE1101 (69)	EPONIK KR-617 (31)	K-1020E (20)	ス/チ/チ/チ (25)			EG	○	○	
7	UE1101 (75)	チタニア/EN0270 (25)	K-1020E (20)	ス/チ/チ/チ (25)		メラミンシ アスレート (3)	EG	○	○	
8	ス-α-7800J-21 (75)	チタニア/7800J-21 (25)	K-1010E (20)	ス/チ/チ/チ (25)			EG	○	○	
9	UE1101 (95)	チタニア/EN0270 (5)	K-1020E (15)	ス/チ/チ/チ (25)			EG	○	○	
10	UE1101 (75)	チタニア/7800J-21 (25)	K-1050E (20)	ス/チ/チ/チ (25)		メラミンシ アスレート (3)	EG	○	○	
11	ス-α-7800J-21 (75)	チタニア/7800J-21 (25)	K-1020E (20)		ス/チ/チ/チ (62.5)	メラミンシ アスレート (62.5)	GI			○

注1) 表中の()内の数値は、水性塗料組成物の各成分の配合量を示す。なお配合量の単位はいずれも水性塗料組成物の固形分100重量部に対する値(重量部)である。

2) シリカ分散体およびアルミ/シリカ(アルミニウムシリケート)分散体共に、本発明に用いられるコロイダルカ粒子の一種である。

比較例	塗料組成物の各成分の種類と配合 ¹⁾						素材	耐蝕性 (1)	リコー ト性	耐蝕性 (2)
	ウレタン樹脂	エポキシ樹脂	架橋剤	シリカ剤	顔料					
1	UE1101 (95)	チタートイエン0270 (5)		ス/ーチタート (25)			EG	△	△	
2	UE1101 (100)			ス/ーチタート (25)			EG	△	×	
3	UE1101 (100)		K-1010E (25)	ス/ーチタート (25)			EG	○	×	
4	UE1101 (95)	チタートイエン0270 (5)	ス/ーチタート (25)				EG	△	△	
5	UE1101 (90)	チタートイエン0270 (10)	K-1010E (25)	ス/ーチタート (25)			EG	△	○	
6	チタートイエン-141 (100) ²⁾		K-1010E (25)	ス/ーチタート (25)			EG	×	△	
7		チタートイエン0270 (90)	ス/ーチタート (10)		ストロN (50)	チタートイエン-91 (50)	GI			×

注1) 表中の()内の数値は、水性塗料組成物の各成分の配合量を示す。なお配合量の単位はいずれも水性塗料組成物の

固形分100重量部に対する値(重量部)である。

2) ポンコートES-141は、ウレタン樹脂でなく、アクリルエマルジョンである。

【0155】

【発明の効果】本発明の水溶性塗料組成物は、(1)自己乳化型ポリウレタンエマルジョン樹脂、(2)プロピルオキサソリン重合体樹脂、および(3)自己乳化型エポキシ樹脂の併用により、水和に必要な親水基であるカルボキシル基と低温、短時間でオキサソリン基が反応すること、およびエポキシエマルジョンの二級OH基の付与により、高度の耐食性、加工性およびリコーティング性を有する塗膜を形成することができる。

【0156】さらにメラミンシアヌレートを含む水性塗

料組成物は、上記に加えて、メラミンシアヌレート化合物の含有量を変えることにより電着塗装時の通電点密度のコントロールが可能となり、溶接性に優れた塗料および電着性、プレス加工性、スポット溶接性、高防錆性、電着後の耐食性および二次密着性に優れた防錆鋼板用塗料や各種素材に適用可能な水性塗料組成物として広範な分野に利用することができる。

【0157】さらにまた、水分散性シリカ、水分散性アルミニウムシリケートまたは①乾式シリカまたは乾式アルミニウムシリケート、②リン酸化合物、モリブデン酸

化合物、ホウ酸化合物およびケイ酸化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のコロイド化助剤および水
を主成分とするコロイダル化粒子を含有する水性塗料組*

*成物では、より優れた耐食性を得ることができることから、過酷な腐食環境下でも、実質的に自動車用鋼板など
使用することのできる塗膜を形成できるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C09D 175/04

識別記号

P H X

庁内整理番号

8620-4J

F I

技術表示箇所